

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-055042

(43)Date of publication of application : 21.02.1992

(51)Int.Cl.

B22D 11/06
C22C 1/02
C22C 38/00
H01F 1/053

(21)Application number : 02-163355

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 21.06.1990

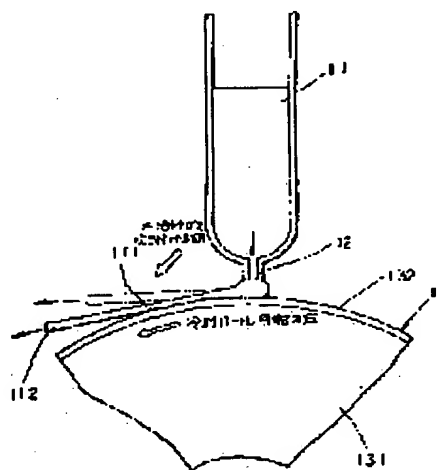
(72)Inventor : FUKUNO AKIRA
NAKAMURA HIDEKI
YONEYAMA TETSUTO

(54) PRODUCTION OF PERMANENT MAGNET MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the permanent magnet material having uniform crystal grain sizes by ejecting a molten metal contg. rare earth elements contg. Y as well as Fe and B from a nozzle, bringing the molten metal into collision against the peripheral surface of a rotating cooling roll and cooling the molten metal from one or two directions.

CONSTITUTION: The molten alloy 11 contg. the R (R is ≥ 1 kinds of rare earth elements contg. Y) as well as the Fe or Fe and Co and B is ejected from the nozzle 12. The molten alloy 11 is brought into contact with the peripheral surface of the cooling roll 13 rotating with respect to the nozzle 12 and the alloy 111 existing near the peripheral surface of the cooling roll 13 is brought into contact with the peripheral surface of the cooling roll 13, by which the alloy 111 is cooled from one direction. The cooling roll 13 is constituted of a base material 131 and a surface layer 132 of 10 to 100 μ m thickness having the thermal conductivity lower than the thermal conductivity of the base material. Inert gaseous flow is blown in the direction heading toward the peripheral surface of the cooling roll 13, by which the contact time of the alloy 111 existing near the peripheral surface of the cooling roll 13 and the peripheral surface of the cooling roll 13 is extended. The permanent magnet material having the uniform crystal grains is obtd. in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-55042

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月21日

B 22 D 11/06
C 22 C 1/02
38/00
H 01 F 1/053

3 6 0 B 8823-4E
M 8928-4K
3 0 3 D 7047-4K

7371-5E H 01 F 1/04

H

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全14頁)

⑮ 発明の名称 永久磁石材料の製造方法

⑯ 特 願 平2-163355

⑰ 出 願 平2(1990)6月21日

⑱ 発 明 者 福 野 亮 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
⑲ 発 明 者 中 村 英 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
⑲ 発 明 者 米 山 哲 人 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) R (ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する溶湯状の合金をノズルから射出し、ノズルに対して回転している冷却ロールの周面に衝突させ、冷却ロール周面と接触させることにより前記合金を一方向または対向する二方向から冷却する工程を有する永久磁石材料の製造方法であって、

前記冷却ロールが、基材とこの基材周面に形成された表面層を有するものであり、この表面層の熱伝導度が前記基材の熱伝導度より低く、前記表面層の厚さが10～100μmであることを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

(2) 前記表面層の厚さが20～50μmである

請求項1に記載の永久磁石材料の製造方法。

(3) 前記冷却ロールの表面層が、Cr、Ni、Co、NbおよびVから選択される少なくとも1種の元素を含有する金属または合金等の熱伝導度が0.6 J/(cm·s·K)以下である材質から構成され、液相めっき、気相めっき、溶射、薄板の接着または円筒状部材の焼きばめ等により形成されている請求項1または2に記載の永久磁石材料の製造方法。

(4) 前記冷却ロールの基材が、銅または銅系合金等の熱伝導度1.4 J/(cm·s·K)以上である材質から構成されている請求項1ないし3のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(5) 溶湯状の合金が衝突する冷却ロール周面付近を1 Torr以下の不活性ガス雰囲気によって合金の冷却を行なう請求項1ないし4のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(6) 前記合金を一方向から冷却する方法であって、

冷却ロール周面に向かう方向に不活性ガス流

を吹き付けることにより、冷却ロール周面付近に存在する合金と冷却ロール周面との接触時間を延長させる請求項1ないし5のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(7) 前記不活性ガス流を形成するための噴射部材がスリット状等の不活性ガス噴射口を有し、前記噴射部材を回転または移動することにより、不活性ガス流のノズルに近い側の端部が合金に接触する位置を変更する請求項6に記載の永久磁石材料の製造方法。

(8) 前記不活性ガス流を形成するための噴射部材がスリット状等の不活性ガス噴射口を有し、前記不活性ガス噴射口の下端と冷却ロール周面との距離を、 $100\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ 、好ましくは $150\mu\text{m}\sim 0.5\text{mm}$ に保って不活性ガスの噴射を行なう請求項6または7に記載の永久磁石材料の製造方法。

(9) 得られる永久磁石材料のフリー面から厚さ方向に 50nm 以下の範囲における不活性ガスの含有量が $50\sim 500\text{ppm}$ である請求項6な

いし8のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(10) 前記合金を一方向から冷却する方法であって、

冷却ロールをその軸がほぼ水平となるように配置し、

溶湯状の合金を、冷却ロール周面に衝突させた後に冷却ロール周面の最も高い位置を通過させる請求項1ないし9のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(11) 合金溶湯が冷却ロール周面に衝突する位置と冷却ロールの軸とを含む面と、冷却ロール周面の最も高い位置と冷却ロールの軸とを含む面とのなす角度が、 $1\sim 45$ 度である請求項10に記載の永久磁石材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、R (RはYを含む希土類元素である。以下同じ。)、FeおよびBを含む、あるいはさらにCoを含む

Fe-(Co)-R-B系の永久磁石材料の製造方法に関する。

<従来の技術>

高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積 32MGOe のものが量産されている。

しかし、このものは、Sm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。希土類元素の中では原子量の小さい元素、例えば、セリウムやプラセオジウム、ネオジウムは、サマリウムよりも豊富にあり価格が安い。また、FeはCoに比べ安価である。

そこで、近年Nd-Fe-B等の

R-Fe-B系磁石が開発され、特開昭60-9852号公報では高速急冷法によるものが開示されている。

高速急冷法は、金属の溶湯を冷却基体表面に衝突させて急冷し、薄帯状、薄片状、粉末状などの金属を得る方法であり、冷却基体の種類により、片ロール法、双ロール法、ディスク法等に分類される。

これらの高速急冷法のうち、片ロール法では冷却基体として1個の冷却ロールを用いる。

そして、溶湯状の合金をノズルから射出し、ノズルに対して回転している冷却ロールの周面に衝突させ、冷却ロール周面と接触させることにより合金を一方向から冷却し、通常、薄帯状の急冷合金を得る。合金の冷却速度は、通常、冷却ロールの周速度により制御される。

片ロール法は、機械的に制御する部分が少なく安定性が高く、経済的であり、また、保守も容易であるため汎用されている。

また、双ロール法は、一對の冷却ロールを用

い、これらの冷却ロール間に溶湯状の合金を挟んで対向する二方向から冷却する方法である。

<発明が解決しようとする課題>

片ロール法により製造された急冷合金は、冷却時に冷却ロール周面と接触した面（以下、ロール面という。）側における冷却速度がロール面に対向する面（以下、フリー面という。）側における冷却速度よりも大きいため、例えばフリー面側の結晶粒径はロール面側の結晶粒径の10倍程度以上にも達してしまう。

一方、双ロール法により製造された急冷合金にはフリー面は存在しないが、両ロール面の中央付近における冷却速度が遅くなるため、急冷合金の厚さ方向中央付近の結晶粒径が大きくなってしまふ。

このため、最適な結晶粒径を有する領域が極めて狭くなってしまい、高い磁気特性を得ることが困難である。

から射出し、ノズルに対して回転している冷却ロールの周面に衝突させ、冷却ロール周面と接触させることにより前記合金を一方向または対向する二方向から冷却する工程を有する永久磁石材料の製造方法であって、

前記冷却ロールが、基材とこの基材周面に形成された表面層を有するものであり、この表面層の熱伝導度が前記基材の熱伝導度より低く、前記表面層の厚さが10～100μmであることを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

(2) 前記表面層の厚さが20～50μmである上記(1)に記載の永久磁石材料の製造方法。

(3) 前記冷却ロールの表面層が、Cr、Ni、Co、NbおよびVから選択される少なくとも1種の元素を含有する金属または合金等の熱伝導度が0.6 J/(cm·s·K)以下である材質から構成され、液相めっき、気相めっき、溶射、薄板の接着または円筒状部材の焼きばめ等により形成されている上記(1)または(2)

また、このため、急冷合金を粉砕したとき、得られる磁石粉末中には高磁気特性の磁石粒子と低磁気特性の磁石粒子とが混在することになり、この磁石粉末を樹脂バインダ中に分散しボンディッド磁石とした場合、磁石全体として高磁気特性が得られないばかりでなく、磁気特性が部分的に異なるボンディッド磁石となってしまう。

本発明は、このような事情からなされたものであり、片ロール法または双ロール法を用いて永久磁石材料を製造する方法であって、永久磁石材料の冷却方向での磁気特性の不均一さが抑えられる方法を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

このような目的は、下記(1)～(11)の本発明により達成される。

(1) R（ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。）と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する溶湯状の合金をノズル

に記載の永久磁石材料の製造方法。

(4) 前記冷却ロールの基材が、銅または銅系合金等の熱伝導度1.4 J/(cm·s·K)以上である材質から構成されている上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(5) 溶湯状の合金が衝突する冷却ロール周面付近を1 Torr以下の不活性ガス雰囲気によって合金の冷却を行なう上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(6) 前記合金を一方向から冷却する方法であって、

冷却ロール周面に向かう方向に不活性ガス流を吹き付けることにより、冷却ロール周面付近に存在する合金と冷却ロール周面との接触時間を延長させる上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(7) 前記不活性ガス流を形成するための噴射部材がスリット状等の不活性ガス噴射口を有し、前記噴射部材を回転または移動することに

より、不活性ガス流のノズルに近い側の端部が合金に接触する位置を変更する上記(6)に記載の永久磁石材料の製造方法。

(8) 前記不活性ガス流を形成するための噴射部材がスリット状等の不活性ガス噴射口を有し、前記不活性ガス噴射口の下端と冷却ロール周面との距離を、 $100\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ 、好ましくは $150\mu\text{m}\sim 0.5\text{mm}$ に保って不活性ガスの噴射を行なう上記(6)または(7)に記載の永久磁石材料の製造方法。

(9) 得られる永久磁石材料のフリー面から厚さ方向に 50nm 以下の範囲における不活性ガスの含有量が $50\sim 500\text{ppm}$ である上記(6)ないし(8)のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(10) 前記合金を一方向から冷却する方法であって、

冷却ロールをその軸がほぼ水平となるように配置し、

溶湯状の合金を、冷却ロール周面に衝突させ

た後に冷却ロール周面の最も高い位置を通過させる上記(1)ないし(9)のいずれかに記載の永久磁石材料の製造方法。

(11) 合金溶湯が冷却ロール周面に衝突する位置と冷却ロールの軸とを含む面と、冷却ロール周面の最も高い位置と冷却ロールの軸とを含む面とのなす角度が、 $1\sim 45$ 度である上記(10)に記載の永久磁石材料の製造方法。

<作用>

従来、高速急冷方法における冷却ロールの材質には、溶湯状合金との濡れ性、熱伝導度、熱容量、耐摩耗性等を考慮し、目的に応じて、銅、銅ベリリウム合金、ステンレス、工具鋼等の種々の金属や合金が用いられているが、冷却ロールが1種類の材質だけから構成されている場合、下記のような問題が生じる。

すなわち、銅系材料は熱伝導度が高く、例えば銅の熱伝導度は $3.85\text{ J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ であり早

い冷却速度を得ることができるが、熱の移動が早すぎるために、得られる金属薄帯はロール面側とフリー面側とで冷却速度に差が生じてしまう。また、銅系材料は耐摩耗性が低いという欠点も有する。

また、例えば、鉄系材料は銅系材料のような問題は生じないが、逆に熱伝導度が小さい〔ステンレスの熱伝導度は $0.245\text{ J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ 〕ために冷却速度が不十分となり、所望の組織構造の磁性金属が得られにくい。しかも、熱伝導度の低い材質を冷却ロールに用いて合金溶湯の高速急冷を連続的行なった場合、冷却ロール芯部への熱の伝導が不十分となるために冷却ロール周面付近の温度上昇が著しくなる。

このため、冷却速度が次第に低くなってしまい、良好な特性の磁性金属が得られず、また、同一ロット内での特性のバラツキを生じる。

本発明では、冷却ロールに表面層を設け、この表面層の熱伝導率を基材の熱伝導率よりも低いものとし、さらに、表面層の厚さを最適範囲

に設定したため、単一材料で構成された従来の冷却ロールの欠点が改良され、ロール面側の冷却速度とフリー面側の冷却速度との差が小さくなる。

また、本発明では、冷却ロールとして、合金溶湯と接触する周面の中心線平均粗さ R_a が上記範囲のものをを用いることが好ましい。

一般に、冷却ロールの周速度が速くなるほど合金の冷却速度は増加する。これは、周速度が速くなると、単位時間あたりに供給される冷却ロール周面の面積が増加するためである。

ところが、上記した R_a の周面を有する冷却ロールを用いると、冷却ロール周面と接触した合金溶湯は、冷却ロール周面の凸部とは密着するが凹部との密着性が低く、周速度が速くなるほど凹部との密着性はさらに低下する。このため、周速度が速いほど冷却ロール周面と合金との接触面積が小さくなり、冷却速度は低下する。

従って、上記 R_a の周面を有する冷却ロール

の周速度を増加させると、供給される冷却ロール周面面積増大による冷却速度増加と、上記Raの冷却ロール周面に起因する冷却速度低下とが総合され、結果として合金の冷却速度は殆ど変わらない。従って、得られる永久磁石材料は、冷却ロールの周速度が変動しても結晶粒径が殆ど変化せず、磁気特性の周速度依存性が極めて低い。

このため、冷却ロールの周速度管理を厳密にする必要がなく、また装置の実用的な寿命も伸び、低コストにて量産することができる。

また、広範囲の周速度にてほぼ一定の冷却速度が得られるため、最適冷却速度を保ったまま周速度変更により永久磁石材料の厚さ変更を自在に行なうことができる。

そして、永久磁石材料の厚さが薄いほどロール面側とフリー面側との結晶粒径の差が小さくなるため、上記した表面層を有する冷却ロールの効果は、さらに向上する。

なお、合金溶湯射出ノズル径を細くすること

によっても薄い永久磁石材料を得ることができ、R-Fe-B系合金は射出ノズルと反応し易いので、径の細いノズルにより連続的に溶湯状合金の射出を行なうとノズルに閉塞を生じ易い。しかし、冷却ロールの周速度を増加させることにより薄い合金薄帯を製造する場合、ノズル閉塞が生じないので量産性が良好である。

上記Raの周面を有する冷却ロールを用いて得られた永久磁石材料のロール面のRaは、通常、冷却ロール周面のRa以下となる。これは、上記したように冷却ロールの周速度が増加するほど合金と冷却ロールとの密着性が低下するためである。

また、本発明では、溶湯状合金の急冷を、1 Torr以下の不活性ガス雰囲気中に行なうことが好ましい。

R-Fe-B系合金は極めて酸化され易いため、その高通急冷は不活性ガス雰囲気中で行なわれるが、片ロール法および双ロール法では、

冷却ロール周面付近の不活性ガスが、冷却ロールの回転に伴って溶湯状合金と冷却ロール周面との間に巻き込まれる。巻き込まれた不活性ガスは、合金と冷却ロール周面との接触を阻害するため合金の冷却速度が低下し、巻き込み部分での結晶粒が粗大化する。

このため、ロール面側の結晶粒径が不均一となり、また、フリー面側もその影響を受け、結晶粒径が大きくなってしまう。

そこで、冷却を1 Torr以下の雰囲気中に行なうことにより、合金と冷却ロール周面との間に不活性ガスが巻き込まれることがなくなり、合金と冷却ロール周面との密着性が向上してロール面の冷却速度の部分的なばらつきがなくなり、微細で均一な結晶粒組織が得られ、高い磁気特性を有する永久磁石が実現する。

また、本発明を片ロール法に適用する場合、冷却ロール周面に向かう方向に不活性ガス流を吹き付けることにより、冷却ロール周面付近に存在する合金を冷却ロール側に押し付け、合金

と冷却ロール周面との接触時間を延長させることが好ましい。

片ロール法では、回転する冷却ロール周面に衝突した溶湯状の合金は、冷却ロール周面に引きずられるようにして薄帯状となって冷却され、次いで冷却ロール周面から離れる。

このような片ロール法において、合金が十分に長く冷却ロール周面と接触していれば、ロール面側とフリー面側とは共に冷却ロールへの熱伝導により比較的均一に冷却される。すなわち、結晶粒径の均一な急冷合金を得るためには、合金のロール面側がほぼ凝固していてフリー面側が溶融状態にあるときに、合金が冷却ロール周面と十分に接触していることが必要とされる。

しかし、溶湯状のR-Fe-B系合金は冷却ロール周面に衝突後、速やかにロール周面から離れるため、ロール面側では主として冷却ロールへの熱伝導により冷却されるが、フリー面側では主として雰囲気中への放熱により冷却され

ることになり、ロール面側とフリー面側とで冷却速度が極端に違ってしまう。

そこで、上記方法により合金と冷却ロール周面との接触時間を延長させれば、フリー面側の冷却において冷却ロールへの熱伝導に依存する割合が増加し、ロール面側とフリー面側との冷却速度の差が著しく小さくなる。

また、不活性ガスはフリー面側に吹き付けられるので、フリー面側の冷却速度はさらに向上する。

従って、ロール面側とフリー面側とで冷却速度の差が小さくなる。

また、冷却効率が向上するため、必要とされる冷却ロールの回転速度が例えば5～15%程度低くなり、冷却装置の負担が少なくなる。

< 具体的構成 >

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明では、R（ただし、RはYを含む希

土となり、焼き付きが発生する場合もある。

なお、本発明における熱伝導度は、常温、常圧での値である。

冷却ロールの耐久性を考慮すると、表面層を構成する材質は融点および耐摩耗性が高い材質から選択されることが好ましい。

本発明において表面層を構成する好ましい材質は、Cr、Ni、Co、Nb、V等の単体あるいはステンレス、焼き入れ鋼等のこれらのうちの1種以上を含有する合金である。合金である場合、これらの元素は20wt%以上含有されることが好ましい。

本発明では、このような表面層の厚さを、10～100μm、特に20～50μmとする。

表面層の厚さが前記範囲内であれば、基材への熱移動が速やかに行なわれ、その結果、主として低R相から構成される粒界相の析出が良好となり、高いBrが得られる。表面層の厚さが前記範囲を外れると、このような効果は得られない。

土類元素の1種以上である。)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有する溶湯状の合金をノズルから射出し、ノズルに対して回転している冷却ロールの周面と接触させることにより前記合金を一方向または対向する二方向から冷却して永久磁石材料を製造する。

すなわち、本発明では、溶湯状合金の急冷に片ロール法または双ロール法を用いる。

本発明では、冷却ロールとして、基材とこの基材周面に形成された表面層を有し、表面層の熱伝導度が基材の熱伝導度より低く構成されているものを用いる。

本発明では表面層の熱伝導度が0.6 J/(cm·s·K)以下、特に0.45 J/(cm·s·K)以下であることが好ましい。熱伝導度が上記範囲を超えると、冷却開始後に速やかに表面層温度が一定とならず、本発明の効果が不十分となる。また、表面層の熱伝導度の下限に特に制限はないが、0.1 J/(cm·s·K)未満になると熱移動が悪くなるため表面層の表面付近のみが高

なお、前記範囲内における具体的厚さの決定は、表面層形成方法、その構成材料の熱伝導度、冷却ロールの寸法、冷却ロールと合金溶湯との相対速度などの種々の条件を考慮して行なえばよい。

表面層の形成方法に特に制限はなく、その材質などに応じて、液相めっき、気相めっき、溶射、薄板の接着、円筒状部材の焼きばめ等の種々の方法から選択することができる。なお、表面層形成後、必要に応じてその表面を研磨してもよい。

なお、得られる永久磁石材料のロール面近傍は、表面層構成元素を含むことがある。永久磁石材料に含有される冷却ロール表面層構成元素は、高速急冷時に冷却ロール周面から拡散されたものである。この場合、表面層構成元素の含有量は、ロール面から厚さ方向に2.0nm以下の範囲で、10～500ppm程度である。

冷却ロールの基材は、上記のような熱伝導度の関係を満たす材質から構成されれば、その他

特に制限はなく選択することができ、例えば、銅、銅系合金、銀、銀系合金等を好適に用いることができ、融点の低い合金の高速急冷に用いる場合にはアルミニウム、アルミニウム系合金も用いることができるが、熱伝導度が高いこと、安価であることなどから、銅または銅系合金を用いることが好ましい。銅系合金としては、銅ベリリウム合金等が好ましい。

なお、基材の熱伝導度の範囲は、 $2.5 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1.4 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上、さらに好ましくは $2 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ 以上である。

本発明において、基材構成材質と表面層構成材質の好ましい組み合わせは、銅系合金の基材とNi、CoまたはCrの表面層であり、これらのうちCoまたはCrの表面層がより好ましく、Crの表面層がよりいっそう好ましい。

上記した冷却ロールを用いて得られる永久磁石材料は、高速急冷時に冷却ロールに接触した面（ロール面）から永久磁石材料の厚さ方向に

最も遠い領域をDとし、ロール面の近傍領域をPとしたとき、Dにおける平均結晶粒径 d と、Pにおける平均結晶粒径 p との関係を、 $d/p \leq 4$ 、好ましくは $d/p \leq 2.5$ とすることができる。

なお、 d/p の下限は通常1であるが、前述した冷却ロールを用いた場合、 $1.5 \leq d/p \leq 2$ 程度の良好な値を容易に得ることができる。

本発明では、合金溶湯を一方向から高速急冷する方法と、二方向から高速急冷する方法のいずれを用いてもよいが、一方向から高速急冷する場合と二方向から高速急冷する場合とでは、平均粒径を算出するための測定範囲である領域Dの位置が異なる。

まず、合金溶湯を一方向から高速急冷する方法を用いた場合の好適例として、片ロール法を用いた場合について説明する。

本発明で用いる高速急冷法において、得られる永久磁石材料の形状は、通常、薄帯状、薄片

状あるいは扁平粒子から構成される粉末状であり、このような形状の永久磁石材料は、ロール面およびそれと対向する面（フリー面）が主面となる。本発明において永久磁石材料の厚さ方向とは、この主面の法線方向を意味する。

片ロール法を用いた場合、上記した領域Dはフリー面近傍領域であり、領域Pはロール面近傍領域となる。

この場合、領域Dおよび領域Pの磁石厚さ方向の幅は、いずれも磁石厚さの $1/5$ とする。

なお、合金溶湯を一方向から高速急冷する方法としては、片ロール法その他、金属溶湯を霧状とした後に円盤状等の適当な形状を有する冷却基体に衝突させる方法が挙げられる。本発明は、このような方法にも適用することができる。

なお、この場合、金属溶湯を霧状とするためには、不活性ガス等の気体を用いるガスアトマイズ法を選択することが好ましい。このよう

な方法としては、特願昭63-222982号に記載されている方法を用いることが好ましい。

この方法においても、上記片ロール法と同様にして領域DおよびPを決定する。

合金溶湯を対向する二方向から高速急冷する方法を用いた場合の好適例として、双ロール法を用いた場合について説明する。

双ロール法を用いた場合、領域Dは、対向する両主面間の中央領域であり、領域Pは、ロール面近傍領域である。

この場合、領域Dおよび領域Pの磁石厚さ方向の幅は、いずれも磁石厚さの $1/5$ とする。

これらの領域中における平均結晶粒径の測定は、走査型電子顕微鏡によって行なうことが好ましい。

領域Dにおける平均結晶粒径 d は、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、特に $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、領域Pにおける平均結晶粒径 p は、

0.005~1 μ 、特に0.01~0.75 μ であることが好ましい。平均粒径がこの範囲未満であるとエネルギー積が低下し、この範囲を超えると高い保磁力が得られない。

また、結晶粒界の幅は、領域Dにおいて0.001~0.1 μ 、特に0.002~0.05 μ であることが好ましく、領域Pにおいて0.001~0.05 μ 、特に0.002~0.025 μ であることが好ましい。結晶粒界の幅がこの範囲未満であると高い保磁力が得られず、この範囲を超えると飽和磁束密度が低下する。

なお、本発明により得られる永久磁石材料の厚さは、10 μ 以上とすることが好ましい。厚さが10 μ 未満となると、ボンディッド磁石にする際の粉末化工程およびそのハンドリングにおいて不必要に表面積が増大し、酸化しやすくなるからである。

本発明では、片ロール法および双ロール法を用いる冷却ロールとして、溶湯状合金と接触

する周面の中心線平均粗さRaが0.07~1.7 μ 、特に0.15~1.2 μ である冷却ロールを用いることが好ましい。

冷却ロール周面のRaが前記範囲未満であると、周速度を増加させても冷却ロール周面と合金との密着性が低下せず、冷却速度の周速度依存性が高くなってしまう。冷却ロールのRaが前記範囲を超えると、薄帯状永久磁石材料の厚さに対して冷却ロール周面の表面粗さが無視できない程大きくなり、薄帯厚さの不均一をまねくので好ましくない。

なお、中心線平均粗さRaは、JIS B 0601に規定されている。

このような冷却ロールを用いて得られる永久磁石材料は、ロール面のRaが0.05~1.5 μ 、好ましくは0.13~1.0 μ となる。

また、片ロール法を用いる場合に、永久磁石材料の厚さは、45 μ 以下とすることが好ましい。このような厚さとすることにより、ロー

ル面側とフリー面側との平均結晶粒径の差を小さくすることができる。そして上記Raの冷却ロールを用いれば広い周速度範囲においてほぼ一定の冷却速度が得られるため、溶湯状合金の射出ノズルの径を絞ることなく45 μ 以下の厚さの薄帯状永久磁石材料を得ることができる。

なお、双ロール法を用いる場合、片ロール法と同様な理由により、永久磁石材料の厚さを90 μ 以下とすることが好ましい。

本発明では、溶湯状合金の冷却工程を、1 Torr以下の不活性ガス雰囲気中で行なうことが好ましい。

用いる不活性ガスに特に制限はなく、Arガス、Heガス、N₂ガス等の各種不活性ガスから適宜選択すればよいが、Arガスを用いることが好ましい。

このように圧力1 Torr以下の雰囲気にて合金冷却を行なうことにより、合金と冷却ロール周面との間に雰囲気ガスを巻き込むことが防止さ

れる。

なお、雰囲気圧力の下限は特にないが、合金を溶湯化するために高周波誘導加熱法を用いる場合、雰囲気圧力が10⁻² Torr未満、特に10⁻³ Torr未満となると高周波誘導加熱用コイルと冷却ロールとの間などで放電が生じ易くなるため、コイルの絶縁を厳重にすることが好ましい。

1 Torr以下の雰囲気にて製造された永久磁石材料は、ロール面側に雰囲気ガス巻き込みに起因する凹部が殆どみられず、また、ロール面近傍での結晶粒径の均一性が高い。

例えば、ロール面近傍領域における結晶粒径の標準偏差を、10 nm以下、特に7 nm以下とすることが容易にできる。

この場合のロール面近傍領域とは、前述した領域Pと同一であり、ロール面から磁石厚さの1/5までの領域である。

この領域における結晶粒径の標準偏差は、下記のようにして算出することが好ましい。

まず、上記領域中において、透過型電子顕微鏡により視野中に結晶粒が約100個以上入る写真を撮影する。この写真を上記領域中において無作為に30枚以上、好ましくは50枚以上撮影し、画像解析等により各視野中での平均粒径を測定する。この場合の平均粒径は、通常、結晶粒を円に換算したときの平均直径となる。次いで、これらの平均粒径の標準偏差を求める。

本発明を片ロール法に適用する場合、冷却ロール周面に向かう方向に不活性ガス流を吹き付けることにより、冷却ロール周面付近に存在する合金と冷却ロール周面との接触時間を延長させることが好ましい。

第1図に、不活性ガス流を吹き付ける場合の概念図を示す。

第1図に示す片ロール法では、合金溶湯11をノズル12から射出し、ノズル12に対して回転している冷却ロール13の周面に衝突させ、冷却ロール13周面付近に存在する合金

不活性ガス流を吹き付ける方向は、合金111を挟んで冷却ロール13周面に向かう方向であれば特に制限はないが、第1図中に矢印で示すように、不活性ガス流の吹き付け方向と、冷却により得られる薄帯状永久磁石材料112の進行方向との成す角度が鈍角となるように吹き付けることが好ましい。この角度は、100°～160°程度であることが好ましい。

これは、吹き付けられた不活性ガスがバドル(ノズル12先端部と冷却ロール13周面との間に存在する合金溶湯の溜り)に直接あたることを防ぎ、バドルを定常状態に保つためである。

バドルに不活性ガスが直接吹き付けられると、バドルの一部が冷却され、その部分の粘度が高くなり、バドルの形状が変わってしまうこともある。このため、均一な厚さの合金薄帯が得られなくなってしまう。

なお、薄帯状永久磁石材料112の進行方向

111を冷却ロール13周面と接触させることにより、合金111を一方向から冷却する。なお、冷却ロール13は、前述した基材131と表面層132とから構成される。

そして、冷却ロール13周面に向かう方向に不活性ガス流を吹き付けることにより、冷却ロール13周面付近に存在する合金111と冷却ロール13周面との接触時間を延長させる。

不活性ガス流を吹き付けない場合、冷却ロール13に衝突後の合金は、図中点線で示したように冷却ロール13周面から離れ、合金と冷却ロール周面との接触時間は短くなってしまふ。

なお、合金111は、ノズル12からの距離にもよるが、凝固体ないしは溶融体、あるいはこれらが共に存在する状態であり、通常、ロール面側において凝固体の割合が多く、フリー面側において溶融体の割合が多い薄帯状である。

とは、合金111が冷却ロール13周面から離れる場所での冷却ロール周面の接線方向とほぼ等しい。

また、冷却ロールに衝突した直後の合金は、フリー面からかなり深い部分まで溶融状態であり、この状態の合金にガスを吹き付けると、ガス流によりフリー面が波打ち状態になって均一な厚さの合金薄帯が得られず、また、合金内での熱移動に遅速を生じ、結晶粒径にばらつきを生じる。

このため、冷却ロールに衝突した直後の合金に不活性ガスを吹き付けることは避けることが好ましい。

具体的には、合金に不活性ガスを吹き付ける位置は、ノズル12の直下を起点としてノズル12の径の5倍以上離れた位置であることが好ましい。

また、バドルから極端に離れた位置では合金のフリー面側が完全に凝固しているため、不活性ガスを吹き付けても本発明の効果は得られな

い。従って、冷却ロールの直径等、他の条件にもよるが、例えば、合金に不活性ガスを吹き付ける位置は、ノズル12の直下を起点としてノズル12の径の50倍以下離れた位置とすることが好ましい。

なお、この場合の不活性ガスを吹き付ける位置とは、不活性ガス流の中心ではなく、ガス流のノズル12に近い側の端部とする。また、ノズルがスリット状である場合のノズル径とは、冷却ロール回転方向に測った径とする。

このように不活性ガスを吹き付ける位置をノズル径に関連させて定めるのは、ノズル径の大小によりバドルの状態や冷却効率が変わり、合金の溶融状態がこれらに従って変わるためである。

不活性ガスの吹き付け方向、流量、流速、噴射圧力等の各種条件に特に制限はなく、ノズル径、合金溶湯の射出量、冷却ロールの寸法、冷却時の雰囲気等の各種条件を考慮し、さらには実験的に、合金のロール面側とフリー面側とで

好ましい結晶粒径が得られるように設定すればよいが、例えば、1 Torr以下のArガス雰囲気中にて0.3～5mm程度程度のノズルから合金溶湯を射出する場合、不活性ガスは長手方向が合金溶湯の幅方向であるようなスリットから噴射されることが好ましい。この場合、スリット幅は0.2～2mm程度、スリット長手方向の寸法は合金溶湯幅の3倍以上、スリットの位置は冷却ロール周面から5～15mm程度離れていることが好ましい。また、噴射圧力は1～9 kg/cm²程度であることが好ましい。

不活性ガスを吹き付けるための手段に特に制限はないが、本発明では、上記したようなスリット状等の不活性ガス噴射口を有する噴射部材を用いることが好ましい。

不活性ガスの噴射に際しては、不活性ガス噴射口の下端と冷却ロール周面との距離を、100μm～3mm、特に150μm～0.5mmに保つことが好ましい。距離が前記範囲未満となると不活性ガス噴射口と冷却ロール周面上の合

金とが接触することがある。また、距離が前記範囲を超えると噴射された不活性ガスが拡散し、所定の効果が得られにくくなり、また、バドルが冷却され易くなる。

また、噴射部材を回転または移動することにより、不活性ガス流の吹き付け位置、すなわち、不活性ガス流のノズルに近い側の端部が合金に接触する位置を変更することができる構成とすることが好ましい。

具体的には、第2図に示されるような噴射部材を用いることが好ましい。

第2図に示される噴射部材100は、円筒状の周壁101と、この周壁101を貫通するスリット状噴射口102とを有する。

スリット状噴射口102の長手方向は噴射部材の軸、すなわち円筒状の周壁101の軸とほぼ平行である。

円筒状の周壁101の一方の端部(図示例では、紙面の表側に存在する。)は閉塞されており、他方の端部には、連通孔103を介して周

壁101内に連通するガス管104が接続され、これにより不活性ガスが噴射部材100内部に送り込まれるように構成されている。

噴射部材100内に充填された不活性ガスは、スリット状噴射口102から方向性をもって噴射される。

このような噴射部材100は、噴射部材の軸と前記冷却ロールの軸とがほぼ平行となるように冷却ロール近傍に配置される。

そして、噴射部材100を、その軸がほぼ回転中心となるように回転させることにより、不活性ガス流の吹き付け方向を自在に変更することができる。

なお、1 Torr以下の減圧状態にて合金の冷却を行なう場合、冷却工程は真空チャンバ等の中で行なわれるが、この態様では真空チャンバ内に不活性ガスを噴射するため、少なくとも溶湯状の合金が衝突する冷却ロール周面付近を1 Torr以下の不活性ガス雰囲気に保てばよい。

このため、真空容器中からガスを引くなどし

て、溶湯状の合金が衝突する冷却ロール周面付近の圧力を所定の値に制御することが好ましい。この場合、真空容器の主排気口とは別に冷却ロールの近傍に排気口を設け、ここから主として噴射ガスを容器外へ排気することが好ましい。

噴射される不活性ガスに特に制限はなく、Arガス、N₂ガス、Heガス等から適当なものを選択すればよい。

この態様にて製造された永久磁石材料は、冷却時に吹き付けた不活性ガスが、ロール面近傍よりもフリー面近傍により多く含まれていることを検出することが可能である。例えば、吹き付ける不活性ガスとしてArガスやN₂ガスを用いた場合、オージェ分析等により容易に検出することができる。

この場合、不活性ガスの含有量は、フリー面から厚さ方向に50nm以下の範囲で、例えば50～500ppm程度である。

なお、合金溶湯に吹き付ける不活性ガスは、

合金を、冷却ロール周面に衝突させた後に冷却ロール周面の最も高い位置を通過させることが好ましい。

すなわち、この場合の合金射出ノズルと冷却ロールとの位置関係は、第3図に示されるようなものとなる。

第3図において、冷却ロール13はその軸がほぼ水平となるように配置されており、合金溶湯11が冷却ロール13周面に衝突する位置Aは、ノズル12のほぼ直下である。

また、冷却ロール13周面の最も高い位置Bは、冷却ロール13の軸を通る鉛直線が冷却ロール13周面と交わる位置である。

位置Aに溶湯状合金を衝突させることにより、合金111と冷却ロール13周面との接触時間をより長くすることができ、合金のロール面とフリー面との冷却速度差を小さくすることができる。

なお、位置Aと位置Bとの具体的な関係は、位置Aと冷却ロールの軸とを含む面と、位置B

と冷却ロールの軸とを含む面とのなす角度を θ とすると、 $1^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ であることが好ましい。

本発明を片ロール法に適用する場合、用いる冷却ロールの寸法に特に制限はなく、目的に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、直径150～1500mm、幅20～100mm程度である。また、ロール中心には、水冷用の孔が設けられていてもよい。

ロールの周速度は、ロール表面層の組成、合金溶湯の組成、目的とする永久磁石材料の組織構造、熱処理の有無等の各種条件によっても異なるが、好ましくは1～50m/s、特に5～35m/sとすることが好ましい。周速度が上記範囲未満であると、得られる永久磁石材料の大部分の結晶粒が大きくなりすぎる。また、周速度が上記範囲を超えると、大部分が非晶質となり磁気特性が低下する。

なお、片ロール法を用いた場合、通常、薄帯状の永久磁石材料が得られる。

本発明を片ロールに適用する場合、溶湯状の

と冷却ロールの軸とを含む面とのなす角度を θ とすると、 $1^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ であることが好ましい。

本発明を双ロール法に適用する場合、用いる冷却ロールの寸法および両ロールの間隔に特に制限はないが、通常、直径50～300mm、幅20～80mm程度であり、両ロールの間隔は、0.02～2mm程度とすることが好ましい。

なお、溶湯冷却時に両ロール間に圧力を印加し、急冷圧延を行なってもよい。

また、双ロール法における製造条件は上記した片ロール法に準じればよいが、冷却ロールの周速度は0.3～20m/sとすることが好ましい。

双ロール法により得られる永久磁石材料の形状は、通常、薄帯状あるいは薄片状である。

本発明により得られる永久磁石材料は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相のみを有するか、このような主相と、非晶質および／または結晶質の副相とを有することが好ましい。

R-T-B化合物(TはFeおよび／またはCo)として安定な正方晶化合物はR₁T₁B₁(R=11.76at%、T=82.36at%、B=5.88at%)であり、主相は実質的にこの化合物から形成される。また、副相は、主相の結晶粒界として存在する。

なお、本発明により製造された永久磁石材料には、特性改善のための熱処理が施されてもよい。

本発明で用いる合金溶湯の組成は、R(ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上である。)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含有するものであれば組成に特に制限はなく、どのような組成であっても本発明の効果は実現するが、永久磁石としたときの磁気特性が高いことから下記の組成を有することが好まし

い。また、Cu、MnおよびAgの1種以上が含有されていてもよい。これらの元素は、塑性加工時の加工性を改善する作用を有する。

これら添加元素の総含有量は、全体の15at%以下であることが好ましい。さらに、耐食性を向上させるためには、Niが含有されることが好ましい。Niの含有量は、上記添加元素と合わせて30at%以下であることが好ましい。

なお、Bの一部を、C、N、Si、P、Ga、Ge、SおよびOの1種以上で置換してもよい。置換量は、Bの50%以下であることが好ましい。

このような組成は、原子吸光法、蛍光X線法、ガス分析法等によって容易に測定できる。

い。

R: 5~20at%、

B: 2~15at%および

Co: 0~55at%

を含み、残部が実質的にFeであるもの。

より好ましくは

R: 5~17at%、

B: 2~12at%および

Co: 0~40at%

を含み、残部が実質的にFeであるもの。

Rについてさらに説明すれば、RはYを含む希土類元素の1種以上であるが、高い磁気特性を得るために、Rとして特にNdおよび／またはPrを含むことが好ましい。Ndおよび／またはPrの含有量は、R全体の60%以上であることが好ましい。

上記各元素の他、添加元素として、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Ti、VおよびCrの1種以上が含有されていてもよい。これらの元素は、結晶成長を抑制する作用を有す

<実施例>

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

直径500mm、幅60mmの銅ベリリウム合金製の円筒状基材の周面に、電解めっきにより様々な厚さのCr表面層を形成し、冷却ロールを作製した。基材の熱伝導度は3.6J/(cm²・s・K)、表面層の熱伝導度は0.43J/(cm²・s・K)であった。

これらの冷却ロールを用いて、表1に示される永久磁石材料サンプルを下記のようにして作製した。用いた冷却ロールの表面層の厚さを表1に示す。

まず、9Nd-4Zr-8B-79Feの組成(数値は原子百分率を表わす)を有する合金インゴットをアーク溶解により作製した。得られた合金インゴットを石英ノズルに入れ、高周波誘導加熱により溶湯とした。

この溶湯を、上記各冷却ロールを用いた片ロール法により高速急冷し、永久磁石材料サン

ブルを得た。高速急冷時の雰囲気圧力は50 Torrとした。

得られた永久磁石材料サンプルは薄帯状であった。これらのサンプルの厚さは、30～40 μm であった。

なお、ノズル先端と冷却ロール表面との間隔は0.5mm、溶湯射出圧力は1 kg/cm^2 とし、加圧にはArガスを用いた。また、冷却ロールの周速度は、20～30 m/s の範囲から選択した。

得られた薄帯を、その断面が容易に観察できる方向に切断し、フリー面から薄帯厚さの1/5までの範囲の平均結晶粒径dおよびロール面から薄帯厚さの1/5までの範囲の平均結晶粒径pを走査型電子顕微鏡で測定し、d/pを算出した。結果を表1に示す。

さらに、これらのサンプルの(BH)_{max}を測定した。結果を表1に示す。

なお、各サンプルのロール面から20nm以下のCr含有量は、100ppmであった。

また、上記各場合において、冷却ロール表面層の中心線平均粗さRaを0.07～1.7 μm として永久磁石材料を作製したところ、高い保磁力が得られる周速度範囲が著しく拡大し、かつd/pの減少がみられ、磁気特性の向上が認められた。

また、雰囲気圧力を1 Torr以下として冷却を行なったところ、Arガス巻き込みに起因する周波数の低い凹凸がサンプルのロール面にみられなくなった。そして、領域Pにおける平均結晶粒径の標準偏差が、7nm以下となり、磁気特性の向上が認められた。

また、片ロール法を用いた場合、合金溶湯の急冷時に、第1図に示されるように、合金111を挟んで冷却ロール13周面に向かう方向にArガスを吹き付けた。このときガスの吹き付け方向と、冷却により得られた薄帯状永久磁石材料の進行方向との成す角度は120°とし、ガスの噴射圧力は2 kg/cm^2 とした。

また、合金にあたるArガス流のノズル側端部

表 1

サンプル No.	表面層厚さ (μm)	d/p	(BH) _{max} (MGOe)
1 (比較例)	0.1	3.0	13
2	40	1.7	18
3 (比較例)	1000	4.0	15

上記表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。

また、Cr表面層に替え、Ni無電解めっき膜、Co溶射膜、Vの焼ばめまたはNb薄板の接着により表面層を形成した冷却ロールを用いた場合でも、Cr表面層の場合と同様に、表面層厚さに応じてd/pの減少が認められ、永久磁石材料のロール面から20nm以下の範囲において10～500ppmの表面層構成元素の含有が認められた。

さらに、上記実施例に準じて双ロール法により永久磁石材料を作製したところ、上記実施例と同様な効果が確認された。

と、冷却ロール周面のノズル直下位置との距離が、ノズル径の6倍になるように吹き付けを行なった。

なお、Arガスの吹き付けには、第2図に示されるような噴射部材を用いた。

この結果、d/pがさらに減少し、磁気特性の向上が認められた。そして、得られた永久磁石材料をオージェ分析したところ、フリー面から50nm以下の範囲で200ppm、ロール面から50nm以下の範囲で30ppmのArの含有が認められた。

また、射出用ノズルと冷却ロールとを、第3図に示される位置関係として急冷を行なったところ、d/pがさらに減少し、磁気特性の向上が認められた。なお、このとき、位置Aと位置Bとの位置関係を表わす角度 θ は12度とした。

以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

< 発明の効果 >

本発明によれば、結晶粒径の揃った永久磁石材料が得られる。

このため、本発明は、ボンディッド磁石用の永久磁石材料製造に極めて好適である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の好適実施例を表わす概念図である。

第2図は、本発明に用いる不活性ガスの噴射部材の好適例を示す断面図である。

第3図は、本発明の好適実施例を表わす概念図である。

符号の説明

- 11 … 合金溶湯
- 111 … 合金
- 112 … 薄帯状永久磁石材料
- 12 … ノズル
- 13 … 冷却ロール

- 131 … 基材
- 132 … 表面層
- 100 … 噴射部材
- 101 … 側壁
- 102 … スリット状噴射口
- 103 … 連通孔
- 104 … ガス管

出 願 人 ティーディーケイ株式会社
代 理 人 井 理 士 石 井 陽 一
同 井 理 士 増 田 運 哉

